

University of Groningen

Polymer-templated chemical solution deposition of ferrimagnetic nanoarrays and multiferroic nanocomposite thin films

Xu, Jin

DOI:

[10.33612/diss.131633681](https://doi.org/10.33612/diss.131633681)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2020

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Xu, J. (2020). *Polymer-templated chemical solution deposition of ferrimagnetic nanoarrays and multiferroic nanocomposite thin films*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen. <https://doi.org/10.33612/diss.131633681>

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Ferromagnetische en ferro-elektrische materialen zijn een belangrijke onderdeel van geheugenopslagtechnologie geworden. Zo zijn ferromagnetische materialen een essentieel onderdeel van harde schijven dankzij hun door externe magnetische velden schakelbare magnetisatietoestanden. Daarnaast worden Ferro-elektrische materialen gebruikt in Ferro-elektrisch dynamisch random access-geheugen, doordat hun elektrische polarisatie omkeerbaar is onder invloed van externe elektrische velden. Het combineren van de ferromagnetische en ferro-elektrische ordeningen behoudt niet alleen de eigenschappen van beide materialen, maar creëert ook de mogelijkheid voor het samenspel tussen de twee ferro-ordeningen. Dit samenspel, bekend als magnetro-elektrische (ME) koppeling, maakt magnetische veldcontrole van elektrische polarisatie of elektrische veldcontrole van magnetisatie mogelijk. Dit open de deur naar een nieuw soort toepassingen, zoals multi-state geheugens, elektrisch-schrijven magnetisch-lezen harde schijven (HDD's), magnetische veldsensoren en faseverschuivers. Een samenvatting van de mogelijke toepassingen wordt beschreven in hoofdstuk 1 van dit proefschrift.

In tegenstelling tot de schaarste aan enkelfasige verbindingen die een sterke ME-koppeling bij kamertemperatuur vertonen, laten verschillende multiferroïsche composieten een sterke koppeling bij kamertemperatuur zien, wat cruciaal is voor de bovengenoemde toepassingen. De rijke materiaalkeuze biedt ruimte voor flexibiliteit bij het ontwerpen van dit soort composietsystemen. Het meest gebruikelijke koppelingsmechanisme in dergelijke samengestelde systemen is een door vervorming veroorzaakte polarisatie-verandering. Bij dergelijke composieten zal een extern magnetisch veld een vervorming teweeg brengen in de ferromagnetische fase als gevolg van magnetostrictie. Deze vervorming wordt via het grensoppervlak naar de ferro-elektrische fase overgedragen en activeert via het piëzo-elektrische effect een omschakeling van de elektrische polarisatie. Andersom kan een extern elektrisch veld de richting van de magnetisatie veranderen in de ferromagnetische fase.

Met de aanhoudende trend naar miniaturisatie van apparaten, wordt de patroonvorming van (een van) de ferro-fasen in geordende nanoarrays in dunne films

steeds belangrijker. De meest gebruikte fabricagemethode voor dergelijke multiferroïsche nanocomposieten is geleide zelfassemblage van ferro-elektrisch perovskiet en ferrimagnetische spinel tijdens gepulseerde laserdepositie (PLD), waarvoor dure apparatuur en complexe patroonvormende stappen nodig zijn. In vergelijking met PLD is depositie van chemische oplossingen (CSD) veel goedkoper, energiezuiniger en geschikter voor productie van grote oppervlakken. De bestaande onderzoeken naar door CSD gefabriceerde multiferroïsche materialen zijn echter voornamelijk gericht op dubbellaagse of meerlagige composieten en de weinige gerapporteerde niet-gelaagde nanocomposieten die met CSD zijn bereid, hebben slecht gedefinieerde heterostructuren. Een overzicht van de representatief onderzoek naar PLD-depositie en CSD-depositie van multiferroïsche nanocomposiet dunne films wordt gegeven in Hoofdstuk 2, met een nadruk op de kolommatrix (1-3) geometrie.

De bijdrage van dit proefschrift is het demonstreren van een nieuw soort CSD-benadering om multiferroïsche dunne-film nanocomposieten te produceren met goed gedefinieerde nanopatronen. Deze benadering begint met de patroonvorming van geordende arrays van ferrimagnetische oxiden. Door depositie van een ferro-elektrische dunne film, worden de gevormde magnetische nanoarrays gemakkelijk omgezet in multiferroïsche nanocomposieten met een geordende structuur. In plaats van anorganische templates zoals anodische aluminiumoxide (AAO) -membranen en colloïdale silicagel-monolagen, worden polymere dunne films gekozen als patroonvormende templates, gezien hun gemak van verwijdering. Een overzicht van de bestaande polymere templating methoden van nanostructuren van oxide is opgenomen in hoofdstuk 2. Kobaltferriet (CFO) is gekozen als ferrimagnetische fase vanwege zijn lage elektrische geleidbaarheid en relatief hoge magnetostrictieconstante. Poly (vinylideenfluoride-co-trifluorethyleen) (P (VDF-TrFE)) wordt gebruikt als ferro-elektrische fase vanwege de gemakkelijke verwerking. Desalniettemin kan deze aanpak worden uitgebreid tot andere materiaalcombinaties.

In Hoofdstuk 3 worden hooggeordende arrays van CFO-nanodots vervaardigd op Si-substraten, met behulp van een polystyreen-*b*-poly (ethyleenoxide) (PS-*b*-PEO) templated CSD-benadering. PS-*b*-PEO dunne films met geordende PEO-cilinders in een PS-matrix worden bereid door middel van solvent vapor annealing (SVA). Fe^{3+} en Co^{2+} -ionen in de precursoroplossing worden door selectieve opname gelokaliseerd in de PEO-fase. De daaropvolgende UV/Ozon- en warmtebehandeling transformeren de ionen naar arrays van CFO-nanodots. Vier verschillende nanodot afmetingen en roosterafstanden zijn vervolgens verkregen door het molecuulgewicht van het polymeer te veranderen. Met een combinatie van technieken word een algemeen karakterisatieprotocol voor zulke superdunne oxide-nanodots geïllustreerd, die uitdagend bleken te zijn om te karakteriseren. Complementair aan scanning-elektronenmicroscopie (SEM), die de lokale nanodot opstelling onthulde, bevestigde grazing incidence small-angle scattering (GISAXS) de macroscopische ordening van de nanodots in 2D hexagonale roosters samen met de gemiddelde nanodot afmetingen.

Transmissie-elektronenmicroscopie (TEM) toonde de enkelkristallijne aard van de nanodots en hun niet-verenigde kristallijne oriëntatie. Röntgen foto-emissie spectroscopie (XPS) bevestigde de Fe^{3+} en Co^{2+} oxidatietoestanden en schatte de bezettingsverhouding van Fe^{3+} en Co^{2+} op de inverse spinel octaëdrische en tetraëdrische kristallisatieplaatsen. Het gebruik van extended x-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS) tijdens verschillende verwerkingsstappen, bood een gedetailleerd beeld over de relatie tussen deze stappen en de vorming van de nanodots. Het bleek dat UV/ozon een minimaal oxidatie-effect had op de Fe^{3+} en Co^{2+} ionen, en thermische behandeling bij 950 °C speelde een cruciale rol bij de vorming van kristallografische ordes over een lange afstand.

De vier verkregen CFO nanodot-arrays, met vier verschillende nanodot afmetingen, waren allemaal ferrimagnetisch bij kamertemperatuur. De kleinste nanodots hadden een blokkeertemperatuur T_b (310 K) die veel hoger was dan de gerapporteerde waarde (150 K) van de magnetiet-nanodots die met een vergelijkbare aanpak waren bereid, vanwege de hogere magnetokristallijne anisotropie van de CFO. Een dergelijke verbeterde T_b -waarde betekent een stabielere magnetisatie bij kamertemperatuur en dus veelbelovender voor toepassingen. De andere drie arrays met grotere nanodots vertoonden een nog hogere T_b vanwege hun hogere magnetokristallijne anisotropie-energie. Op basis hiervan is te verwachten dat ferromagnetische / ferrimagnetische nanodot arrays met een nog hogere blokkeertemperatuur verkregen kunnen worden door de hoogte van de nanodots te vergroten, of door materialen te gebruiken met een nog hogere magnetokristallijne anisotropie.

Hoewel PS-*b*-PEO-templates zeer geordende CFO-nanodots kunnen genereren, zijn dit soort nanodots doorgaans erg dun. Superdunne CFO-nanodots hebben minder energie nodig voor magnetisatieschakeling. In multiferroïsche nanocomposieten hebben ze echter last van het kleine ferromagnetisch-ferro-elektrische grensooppervlak voor ME-koppeling. Een aanzienlijke toename van de nanodot hoogte vereist dikkere (> 80 nm) BCP-templates met opstaande cilinders, wat geen gemakkelijke taak is omdat de cilinders de neiging hebben om multilagen van verschillend georiënteerde domeinen te vervormen of te vormen in dikke blokcopolymer (BCP) films. In hoofdstuk 4 hebben we arrays van dikkere nanostructuren verkregen door over te schakelen van nanodots naar horizontale arrays van CFO-nanodraden. Polystyreen-*b*-poly (2-vinylpyridine) (PS-*b*-P2VP) dunne films met een lamellenoriëntatie uit het vlak werden gebruikt als templates. Net als het PEO-blok in PS-*b*-PEO, kan het P2VP-blok in PS-*b*-P2VP selectief metaalionen opnemen. 12 uur SVA in chloroform stelde de polymeerketens in staat te assembleren en lamellendomeinen van μm -grootte te vormen. De verkregen CFO-nanodraden tot wel 30 nm dik en bestonden uit onderling verbonden deeltjes die veel groter waren dan de nanodots in hoofdstuk 3. Een hoger coëfficiënt veld en de M_r / M_s -verhouding maakten de magnetisatie stabiel zodra ze waren uitgelijnd. Bij kamertemperatuur waren magnetische strooivelden van de

nanodraden zichtbaar in het MFM-fasebeeld. Dit is zeer wenselijk voor geheugen toepassingen en multiferroïsche nanocomposieten. De dikteverbetering vergroot het grensoppervlak tussen ferrimagnetische en ferro-elektrische fasen in multiferroïsche nanocomposieten.

Het nadeel van dergelijke nanodraden in multiferroïsche nanocomposieten is de gerandomiseerde draadoriëntatie en -scheiding. Dit maakt de interactie tussen de ferro-elektrische en ferrimagnetische fase plaatsafhankelijk, wat ongewenst is in geheugen toepassingen. Chemische of topografische begeleiding tijdens de BCP-zelfassemblage kan de regelmaat van de structuur verbeteren. Typisch omvat dit echter het vormen van patronen op het substraat, vaak via lithografie, wat het fabricageproces bemoeilijkt en de kosten verhoogt. Om dit probleem aan te pakken, demonstreert Hoofdstuk 5 de eerste CSD-depositie van oxiden met behulp van opgedrukte polymeertemplates. Deze aanpak omvat twee eenvoudige stappen: 1) het opdrukken van dunne PS-polymeerfilm in een nanoporeuze template; 2) het spin-coaten van oxide precursor in de template en thermisch behandelen. Zo werden 30nm dikke zeer geordende CFO-nanostrepen en nanodisks met een hoge restmagnetisatie in veel kortere tijd vervaardigd dan met BCP-templating.

Net als de met BCP gedefinieerde nanodraden, bestonden de verkregen CFO-nanostrepen en nanodisks uit gesinterde deeltjes met verschillende groottes en kristallijne oriëntaties. Interessante magnetische anisotropie werd waargenomen met de harde as langs de strepen en in het schijfvlak. Sterke magnetische strooivelden bij kamertemperatuur werden aangetoond door de magnetische krachtmicroscopie (MFM) fasebeelden. De combinatie van grote restmagnetisatie bij kamertemperatuur, hoge structuurregelmaat en hoge structuurdikte maakt ze tot uitstekende componenten voor multiferroïsche nanocomposieten. Het patroon en de afmetingen kunnen eenvoudig worden aangepast door verschillende Si-masters te gebruiken, zonder dat er nieuwe polymeren hoeven te worden gesynthetiseerd en tijdrovende SVA-parameteroptimalisatie moet worden doorlopen. Deze aanpak kan ook gemakkelijk worden uitgebreid tot andere oxiden. Vergeleken met het direct opdrukken van oxidefilms, belooft deze aanpak een schonere structuur en wordt minder beïnvloed door stempelverontreiniging.

In Hoofdstuk 6 transformeerden we de ferrimagnetische nanostructuren die beschreven zijn in Hoofdstuk 3, Hoofdstuk 4 en Hoofdstuk 5 in multiferroïsche nanocomposieten door simpelweg een dunne laag P (VDF-TrFE) te spincoaten. Deze films kristalliseerden tot naaldvormige kristallieten na thermische behandeling. Alle composieten waren bewezen multiferroïsch bij kamertemperatuur via ferro-elektrische en magnetische metingen. In de nanodiskcomposieten werd een ME-koppelingseffect aangetoond doordat de aanwezigheid van een magnetische veld het schakelen van elektrische polarisatie bevorderde. Het gemiddelde ferro-elektrische coërcitieve veld bepaald door piëzo-elektrische krachtmicroscopie (PFM) nam af met stijgende externe

magnetische velden. Als gevolg van plaatsafhankelijke vervorming, vertoonde de individuele locaties echter een aanzienlijk variatie in het gemeten ferro-elektrische coërcitieve veld, waardoor sommige locaties van de trend afweken. Niettemin was bij een magnetisch veld van 6 kOe een reductie van ferro-elektrische coërcitieve velden duidelijk zichtbaar op alle meetpunten.

Samenvattend willen we met het werk dat in dit proefschrift wordt beschreven, een nieuwe richting bieden voor CSD-depositie van multiferroische dunne-film nanocomposieten met goed gedefinieerde nanopatronen, als een goedkoop alternatief voor de conventionele PLD-depositie. Van de drie gedemonstreerde polymeer-templating methoden bleek opgedrukte polymeer-templating het meest geschikt. Met zijn flexibiliteit in patroonontwerp, substraat- en materiaalkeuzes, geloven we dat deze benadering gemakkelijk kan worden uitgebreid tot fabricage van vele andere nanocomposiet-systemen.

